



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨T **EP 0 685 533 B 1**

⑩ **DE 695 16 331 T 2**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 B 67/10
C 09 B 67/48
B 01 F 5/06

⑦I Deutsches Aktenzeichen: 695 16 331.0
⑥E Europäisches Aktenzeichen: 95 303 778.5
⑧A Europäischer Anmeldetag: 2. 6. 1995
⑨T Erstveröffentlichung durch das EPA: 6. 12. 1995
⑨T Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 19. 4. 2000
④I Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24. 8. 2000

DE 695 16 331 T 2

③U Unionspriorität:
12231094 03. 06. 1994 JP

⑦S Patentinhaber:
Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦A Vertreter:
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München

⑧A Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

⑦I Erfinder:
Ide, Yusaku, Tokyo, JP

⑤A Verfahren zur Einstellung von Pigmentteilchen, Pigment und Färbepreparat

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 16 331 T 2

19.11.99

EP 95 303 778.5

Az. 02945-99

TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Pigmentpartikeln, bei dem eine gleichmäßige wässrige Dispersion von Wasser und einem praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittel in Kontakt mit einem Pigment gebracht wird, ein mittels dieses Verfahrens erhaltenes Pigment und eine Farbmittel-Zusammensetzung. Genauer gesagt betrifft sie ein Verfahren zur Einstellung von Pigmentpartikeln, um ein zur Verwendung in einer Beschichtungszusammensetzung, einer Druckfarbe, einem Kunststoff, einem Farbstoff, einem Abtönmittel, einem Farbtoner und anderen farbgebenden Stoffen verwendbares Pigment bereitzustellen.

Bei den Farbmittel-Zusammensetzungen aus dem Bereich der farbgebenden Stoffe finden Pigmente weithin Anwendung. Von Pigmenten wird erwartet, daß sie gut verarbeitbar sind und für die Anwendung geeignete Eigenschaften aufweisen. So werden beispielsweise von Pigmenten eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit, Fließfähigkeit, Dichte, Glanz, Klarheit, Transparenz, Viskosität, Lagerbeständigkeit und weitere, von der Anwendung abhängende Eigenschaften erwartet. Um dem Pigment nun diese Eigenschaften zu verleihen, ist die Einstellung der Pigmentpartikel mit einem Lösungsmittel in einem wässrigen System allgemeine Praxis.

So sind beispielsweise in JP-A-3-45659, JP-A-2-73869, JP-A-1-259068, JP-A-63-199769 und JP-A-62-131072 Verfahren beschrieben, bei denen Pigmentpartikel durch Kristallzüchtung oder Kristallumwandlung eines Rohpigments eingestellt werden. In JP-A-55-48254 und dem Text des No. 35 Pigment Introduction Course (Shikizai Kyokai (Coloring Material Society)) sind Methoden beschrieben, bei denen die Pigmentpartikel durch Kristallzüchtung eingestellt werden.

Bei obigen Verfahren werden die Pigmentpartikel mit einem Lösungsmittel in einem wässrigen System aus folgenden Gründen eingestellt: Pigmente werden meist in einem wässrigen System präpariert, und die Behandlung eines Pigments in einem wässrigen System ist deshalb wirksam, weil das Pigment frei von Aggregatbildung ist und in Form feiner Partikel vorliegt. Um dem Pigment obige Eigenschaften zu verleihen, wird das wasserlösliche Lösungsmittel als einstellendes Agens der Pigmentpartikel gewählt aus niederen Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen und Ketonen. Da allerdings die Pigmentpartikel nicht lediglich mit einem praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittel in einem wässrigen System behandelt werden können, wird dieses praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel in verschiedener Weise verbessert und dann zur Behandlung in einem wässrigen System verwendet.

Ein praktisch wasserunlösliches Lösungsmittel wird in Gegenwart eines grenzflächenaktiven Mittels emulgiert und zur Behandlung in einem wässrigen System verwendet; die Zahl dieser emulgierbaren, praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittel ist allerdings begrenzt.

Wird ein Pigment in einer Emulsion oberflächenmodifiziert, so führt dies bei einer Tiefdruckfarbe und einer Beschichtungszusammensetzung zu Auslaufen und zu schlechter Wasserbeständigkeit, bei einem Kunststoff zu Migration und bei einer Farbe zu schlechter Emulgierbarkeit, da das grenzflächenaktive Mittel im Pigment verbleibt. Daher ist die Einsetzbarkeit des Pigments beschränkt. Außerdem besteht der Mangel, daß die Wirkung des Lösungsmittels auf die Einstellung der Pigmentpartikel gering ist, da ein emulgiertes, praktisch wasserunlösliches Lösungsmittel einen großen Teilchendurchmesser relativ zum Teilchendurchmesser eines Pigments aufweist.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung von Pigmentpartikeln, welches in der Einstellung der Pigmentpartikel durch Kristallzüchtung und Kristallumwandlung ausgezeichnet ist, ein mittels dieses Verfahrens herstellbares Pigment und eine das Pigment und einen Träger enthaltende Farbmittel-Zusammensetzung.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung der Pigmentpartikel, bei dem eine gleichmäßige wässrige Dispersion von Wasser und einem praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittel mit einem Pigment in Kontakt gebracht wird mit einem Pigment, ein durch das Verfahren herstellbares Pigment und eine das Pigment und einen Träger enthaltende Farbmittel-Zusammensetzung.

Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Behandlung von Pigmentpartikeln, bei dem eine gleichmäßige wässrige Dispersion aus Wasser und einem praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittel mit einem Pigment in Abwesenheit eines grenzflächenaktiven Mittels oder in Gegenwart eines grenzflächenaktiven Mittels in einer Menge in Kontakt gebracht wird, die nicht ausreicht, um das wasserunlösliche Lösungsmittel wesentlich zu emulgieren, ein durch das Verfahren herstellbares Pigment und eine das Pigment und einen Träger enthaltende Farbmittel-Zusammensetzung.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Behandlung von Pigmentpartikeln bereitgestellt, welches umfaßt:

- (a) Unterdrucksetzen von Wasser und eines praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittels;
- (b) Einbringen des unter Druck gesetzten Wassers und des unter Druck gesetzten Lösungsmittels in ein Fließsystem mit einem Durchmesser-reduzierten Fließweg und/oder einem gekrümmten Fließweg, wobei der Durchmesser-reduzierte Fließweg das Wasser und das Lösungsmittel beschleunigt, der gekrümmte Fließweg eine Scherkraft bewirkt und den Zusammenprall des beschleunigten Wassers mit dem beschleunigten Lösungsmittel oder den Zusammenprall des beschleunigten Wassers und des beschleunigten Lösungsmittels mit einer Wand den gekrümmten Fließweg ausmacht;
- (c) dabei Erhalten einer gleichmäßigen wässrigen Dispersion aus dem Wasser und dem Lösungsmittel; und

(d) Zusammenbringen der Dispersion mit einem Pigment, um die Kristallzüchtung oder die Kristallumwandlung des Pigments zu bewirken.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird außerdem ein Pigment bereitgestellt, das durch das Verfahren der Erfindung herstellbar ist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird darüber hinaus eine Farbmittel-Zusammensetzung bereitgestellt, die das obige Pigment und einen Träger enthält.

In den begleitenden Zeichnungen zeigt:

Abb. 1 eine schematische Querschnittsansicht eines Ultrahochdruck-Dispergiergeräts, in dem zwei Anteile eines Gemischs, umfassend Wasser und das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel, miteinander zum Zusammenprall gebracht werden.

Abb. 2 eine schematische seitliche Querschnittsansicht des in Abbildung 1 gezeigten Ultrahochdruck-Dispergiergeräts.

Abb. 3 eine schematische Querschnittsansicht eines Ultrahochdruck-Dispergiergeräts, bei dem zwei Anteile eines Gemischs, umfassend Wasser und das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel, miteinander zum Zusammenprall gebracht werden.

Abb. 4 eine schematische seitliche Querschnittsansicht des in Abb. 3 gezeigten Ultrahochdruck-Dispergiergeräts.

Abb. 5 eine schematische Querschnittsansicht eines Ultrahochdruck-Dispergiergeräts, bei dem ein Gemisch, enthaltend Wasser und den praktisch wasserunlöslichen organischen Oberflächenmodifikator, gegen eine Wand geprallt wird.

Abb. 6 eine schematische seitliche Querschnittsansicht des in Abb. 5 gezeigten Ultrahochdruck-Dispergiergeräts.

19.5.1.99

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Pigment umfaßt organische Pigmente und anorganische Pigmente. Genauer gesagt umfaßt das Pigment die als CI-Pigmente im Farbindex (CI) spezifizierten Pigmente.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Pigment weist vorzugsweise die Form eines in einem wässrigen System hergestellten Pigments auf und wird vorzugsweise in einer wässrigen Aufschlämmung verwendet, bei der ein praktisch wasserunlösliches Lösungsmittel homogen und wirksam mit dem Pigment in Kontakt gebracht wird.

Liegt das Pigment im Zustand eines Trockenpulvers vor, so wird es vorzugsweise so wie es ist verwendet, wenn das Lösungsmittel eine hohe Benetzbarkeit aufweist. Besitzt das Lösungsmittel eine geringe Benetzbarkeit, so kann das Pigment im Zustand eines Trockenpulvers mit einem Dispergiergerät, z.B. einer Sandmühle, einer Kugelmühle, einer Reibmühle, einem Farbanmischgerät oder einem Hochgeschwindigkeitsmixer, in Wasser dispergiert werden, wodurch die wässrige Dispersion oder die Dispersion des Pigments in Wasser bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann.

Ist das Pigment ein solches, das in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wird, so kann es im Zustand eines Trockenpulvers wie oben oder im Zustand einer wässrigen Aufschlämmung, wie durch Entfernen des organischen Lösungsmittels erhalten, oder in in Wasser dispergierter Form verwendet werden.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel ist typischerweise eine Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur in Wasser unlöslich oder kaum löslich ist und mit der die Kristallzüchtung oder Kristallumwandlung erzielt werden kann und die vorzugsweise aus dem Pigment unter Wärmeeinwirkung entfernbar ist.

Zu Beispielen des obigen praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittels zählen Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan, 2,2-Dimethylbutan, Petroleumbenzol, Lösungsbenzin, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol,

Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, Lösungsbenzol und Terpentinöl; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Carbontetrachlorid, Ethylenchlorid, 1,1,1,-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen und Chlorbenzol; Alkohole, wie 3-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol und Nonylalkohol; Ether, wie Dichlorethylether und n-Dibutylether, Ketone, wie Methyl-n-propylketon, Methyl-n-butylketon und Ethyl-n-butylketon; Ester, wie Ethylacetat, n-Propylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat und n-Amylacetat; und Carbondisulfid. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Typischerweise ist das Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, halogener Kohlenwasserstoff, Keton, Ester oder Carbondisulfid.

Obschon nicht speziell beschränkt, wird die Menge des praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittels, bezogen auf das Pigment, allgemein in Abhängigkeit von der Anwendung des Pigments bestimmt, während die Menge des Lösungsmittels in der wässrigen Dispersion pro 100 Gewichtsanteilen des Pigments vorzugsweise 0,5 bis 300 Gewichtsanteile, noch bevorzugter 1 bis 200 Gewichtsanteile beträgt.

Ist obige Menge kleiner als 0,5 Gewichtsanteile, so erzielt das Lösungsmittel praktisch keine Wirkung auf die Einstellung. Übersteigt sie 300 Gewichtsanteile, so wird keine weitere Wirkung mehr erzielt.

Bei der vorliegenden Erfindung kann die wässrige Dispersion durch Aufeinanderprallen von Wasser und Lösungsmittel und/oder gegen eine Wand eines Ultrahochdruck-Dispergiergeräts in Abwesenheit eines grenzflächenaktiven Mittels oder in Gegenwart eines grenzflächenaktiven Mittels in einer Menge erzielt werden, die nicht ausreicht, um das Lösungsmittel zu emulgieren.

Das Fließsystem kann mindestens zwei Fließwege umfassen, in die das Wasser und das Lösungsmittel oder zwei Anteile eines Gemischs von diesen separat eingeleitet werden, einen Durchmesser-reduzierten Fließweg, worin das Wasser und das Lösungsmittel aufeinanderprallen, und einen Fließweg, durch den das unter Druck gesetzte Gemisch nach dem Zusammenprall rückgewonnen wird, oder das

Fließsystem kann einen Fließweg aufweisen, in den ein Gemisch aus unter Druck gesetztem Wasser und unter Druck gesetztem Lösungsmittel eingeleitet wird, und mindestens einen Durchmesser-reduzierten Fließweg, durch den das unter Druck gesetzte Gemisch geleitet und rückgewonnen wird.

Abbn. 1 bis 6 zeigen schematische Innenstrukturen eines Ultrahochdruck-Dispergiergeräts. In Abbn. 1 und 2 wird ein Gemisch, enthaltend Wasser und das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel, aufgeteilt und durch Fließwege 1 und 2 bei einem Druck von mindestens 200 kg/cm^2 in Richtung des Pfeils geleitet, werden zwei separate Anteile des Gemischs nahe des Einlaufs in Fließweg 5 aufeinandergeprallt und durch Fließweg 5 rückgewonnen. In Abb. 1 steht Ziffer 6 für ein Ultrahochdruck-Dispergiergerät. Fließweg 1 weist einen Durchmesser-reduzierten Abschnitt 3 auf, und Fließweg 2 weist einen Durchmesser-reduzierten Abschnitt 4 auf. Ferner besitzt Fließweg 5 einen kleineren Durchmesser als den der Fließwege 1 und 2. In den Durchmesser-reduzierten Abschnitten 3 und 4 wird der Strom des Gemischs so beschleunigt, daß eine Scherkraft auf das Gemisch ausgeübt wird, um die Dispergierung des Gemischs zu fördern. In Abbn. 3 und 4 wird ein Gemisch, enthaltend Wasser und das Lösungsmittel, aufgeteilt und in Richtung des Pfeils durch Fließwege 7 und 8 bei einem Druck von mindestens 200 kg/cm^2 geleitet und zwei separate Abschnitte des Gemischs nahe des Einlaufs in Fließweg 10 aufeinandergeprallt und durch Fließweg 10 rückgewonnen. Fließweg 7 und Fließweg 8 weisen einen Durchmesser-reduzierten Abschnitt 9 zum Einlauf des Fließweges 10 hin auf. In Abbn. 5 und 6 wird ein Gemisch, enthaltend Wasser und das Lösungsmittel, durch Fließweg 11 bei einem Druck von mindestens 200 kg/cm^2 eingeleitet, gegen Wand 14 geprallt, durch Fließweg 12 geleitet und durch Fließweg 13 rückgewonnen. Ziffer 15 bezeichnet einen Träger.

Das Ultrahochdruck-Dispergiergerät unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, solange das Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel bei einem Druck von mindestens 200 kg/cm^2 eingeleitet werden kann. So wird zum Beispiel das Ultrahochdruck-Dispergiergerät gewählt aus einem Gaulin-Homogenisator (geliefert von Gaulin Corporation) und einem Nanomizer (geliefert von Nanomizer Inc.).

19.8.199

Wasser und Lösungsmittel werden gewöhnlich unter einen Druck von mindestens 200 kg/cm^2 gesetzt. Je höher dieser Druck, umso stabiler die resultierende wässrige Dispersion. Liegt dieser Druck unter 200 kg/cm^2 , so wird das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel leicht vom Wasser abgetrennt, was den Erhalt der wässrigen Dispersion erschwert.

Bei Herstellung der Dispersion können Wasser und Lösungsmittel separat in das Ultrahochdruck-Dispergiergerät bei einer zuvor festgelegten Geschwindigkeit eingebracht werden oder können Wasser und Lösungsmittel zum Erhalt einer Vormischung vor dem Unterdrucksetzen gemischt werden. Eine Vormischung wird üblicherweise mit einem Mixgerät, z.B. einem Hochgeschwindigkeitsmixer oder einem Homomixer, hergestellt, bevor sie unter Ultrahochdruck dispergiert wird.

Die Menge des Lösungsmittels, bezogen auf die Gesamtmenge von Wasser und Lösungsmittel, beträgt typischerweise 1 bis 80 Gewichtsprozent. Je höher die Konzentration des Lösungsmittels, umso höher die Produktionsleistung. Übersteigt obige Menge allerdings 80 Gewichtsprozent, so ist der Erhalt einer wässrigen Dispersion erschwert. Liegt sie unter 1 Gewichtsprozent, so ist nicht nur die Produktionsleistung gering, sondern auch der Erhalt einer wässrigen Dispersion erschwert. Obige Menge beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Gewichtsprozent.

Das Pigment der vorliegenden Erfindung kann durch Mischen der obigen wässrigen Dispersion mit einem Pigment unter Rühren erhalten werden oder durch Dispergieren des Pigments in obiger wässriger Dispersion mit einem Dispergiergerät, wie z.B. einer Sandmühle, einer Kugelmühle, einer Reibmühle, einem Farbanmischgerät oder einem Hochgeschwindigkeitsmixer. Die Zugabe der wässrigen Dispersion zu einer wässrigen Aufschlämmung, die ein Pigment im Zustand von Feinpartikeln enthält, ist bevorzugt, da das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel mit dem Pigment gleichmäßig in Kontakt gebracht werden kann.

Die Temperatur für das Inkontaktbringen der wässrigen Dispersion mit dem Pigment kann auf eine Temperatur von zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt von Wasser oder zwischen Raumtemperatur und dem azeotropen Punkt von Wasser

19.11.99

und Lösungsmittel eingestellt werden. Vorzugsweise wird obiges Mischen oder Dispergieren unter Wärme durchgeführt, um die Einstellung der Pigmentpartikel durch Kristallzüchtung oder Kristallumwandlung des Pigments zu fördern und das Lösungsmittel durch Verflüchtigung zu entfernen.

Das Pigment der vorliegenden Erfindung wird allgemein im Schritt des herkömmlichen Filterns oder Waschens des obigen Gemischs oder der Dispersion mit Wasser rückgewonnen. Ferner kann nach Wunsch ein Additiv zur Oberflächenbehandlung verwendet werden.

Das Pigment der vorliegenden Erfindung kann in Form einer Paste verwendet werden oder kann getrocknet oder gemahlen und in Form eines Pulvers verwendet werden.

Die Farbmittel-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält ein Pigment der Erfindung und einen Träger. Bei typischen Trägern handelt es sich um solche für eine Offsetfarbe, eine Tiefdruckfarbe, eine Beschichtungszusammensetzung, einen Kunststoff und eine Farbe auf Wasserbasis. Der Träger unterliegt keinen speziellen Beschränkungen und kann einen Hilfsstoff und einen Füllstoff enthalten.

Obiges Pigment wird vorzugsweise in einem Träger mit einem Dispergiergerät, wie z.B. einem Dissolver, einem Hochgeschwindigkeitsmischer, einem Homomixer, einer Sandmühle, einer Reibmühle, einer Zweiwalzenmühle oder einer Dreiwalzenmühle, dispergiert werden.

Obiges Pigment liegt nach Dispersion allgemein in Form eines Pulvers vor. Ist die Farbmittel-Zusammensetzung allerdings eine auf Wasserbasis, eine Offsetfarbe oder eine Polyethylen-Zusammensetzung, so kann das Partikel-eingestellte Pigment nach Dispersion in Form einer Paste (ohne Trocknen erhalten) vorliegen.

Der Träger für die Offsetfarbe enthält 20 bis 50 Gewichtsprozent eines Kolophoniumharz-modifizierten Phenolharzes, einen Petroleumharzes, eines Alkydharzes oder ein s Trockenöl-modifizierten Harzes eines jeden von diesen, 0 bis

30 Gewichtsprozent Leinsamenöl, Tungöl oder Sojabohnenöl und 10 bis 60 Gewichtsprozent eines Lösungsmittels, wie n-Paraffin, Isoparaffin, aromatischer Stoff, Naphthen oder ein α -Olefin.

Der Träger für die Tiefdruckfarbe enthält 10 bis 50 Gew.-% an Kolophoniumharz, Baumharz, Tallölharz, Kalkharz, Kolophoniumester, einem Maleinsäureharz, einem Polyamidharz, einem Vinylharz, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Ethylcellulose, chloriertem Kautschuk, zyklisiertem Kautschuk, einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, einem Polyurethanharz, einem Polyesterharz, einem Alkydharz, einem Acrylharz, Gilsonit, Dammar, Schellak, ein Gemisch aus mindestens zwei von diesen Harzen, ein wasserlösliches Harz, wie durch Löslichmachung in Wasser mindestens eines dieser Harze oder eines Gemischs aus mindestens zwei dieser Harze oder eines Emulsionsharzes aus mindestens einem dieser Harze erhalten, und 30 bis 80 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffs, eines Alkohols, eines Ketons, eines Etheralkohols, eines Ethers, eines Esters oder von Wasser.

Der Träger für die Beschichtungszusammensetzung enthält 20 bis 80 Gew.-% an Acrylharz, Alkydharz, Epoxyharz, chloriertem Kautschuk, synthetischer Harzemulsion, Siliconharz, Fluorharz, Polyurethanharz, Polyesterharz, Melaminharz, Harnstoffharz, einem Gemisch aus mindestens zwei dieser Harze, wasserlöslichem Harz, wie durch Löslichmachung in Wasser von mindestens einem dieser Harze oder einem Gemisch von mindestens zwei dieser Harze oder einem Emulsionsharz von mindestens einem dieser Harze erhalten, und 10 bis 60 Gew.-% an Kohlenwasserstoff, Alkohol, Keton, Etheralkohol, Ether, Ester oder Wasser.

Der Träger für den Kunststoff umfaßt Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien, Ionomer auf Ethylen-Basis, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, ein ABS-Harz, ein Acrylharz, ein Methacrylharz, Polyvinylalkohol, Kunststoff auf Cellulose-Basis, ein Epoxyharz, ein Polyesterharz, ein Phenolharz, ein Harnstoffharz, ein Melaminharz, ein Polyurethanharz, ein Siliconharz, ein Polyamidharz, Polystyrol, Polyacetal, Polycarbonat, Polyphenylenether, Polyphenylensulfit, Polysulfon, Polyetherimid, Polyetherketon und Komplexe von diesen.

Der Träger für die Farbe auf Wasserbasis enthält mindestens eines von nichtionischen, anionischen oder kationischen grenzflächenaktiven Mitteln und Sulfonsäureamid-haltige, Hydroxystearinsäure-haltigen und ϵ -Caprolactam-haltigen polymeren Dispersionsmitteln, einen mehrwertigen Alkohol, gewählt aus Glycerin, Ethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol und Pentaerythritol, Wasser, und wahlweise mindestens einem Hilfsmittel, gewählt aus einem Amin, einem antiseptischen Stoff und einem Antischaummittel.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine zuvor festgelegte Menge des praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittels mit einer zuvor festgelegten Menge Wassers gemischt, das resultierende Gemisch unter Druck gesetzt und in das spezifische Ultrahochdruck-Dispergiergerät bei einem Druck von mindestens 200 kg/cm^2 eingeleitet, um eine Scherkraft im Gemisch zu bewirken, dessen Strom während des Passierens des Durchmesser-reduzierten Fließweges beschleunigt wird, das Gemisch, dessen Strom beschleunigt wurde, aufeinandergeprallt und dasselbe Gemisch, dessen Strom beschleunigt wurde, auf eine Wand geprallt, die den Fließweg begrenzt, wodurch eine wässrige Dispersion, deren Herstellung bisher unmöglich war, in Abwesenheit eines grenzflächenaktiven Mittels oder in Gegenwart eines grenzflächenaktiven Mittels in einer Menge erhalten werden kann, die nicht ausreicht, um das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel zu emulgieren.

Es wurde überlegt, daß das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel durch das Aufeinanderprallen unter Hochdruck auf einen molekularen Grad feinpulverisiert wird, wodurch aufgrund der intermolekularen Anziehungskraft zwischen dem Wasser und dem praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittel eine stabile wässrige Dispersion erhalten wird.

Beim Verfahren der Einstellung von Pigmentpartikeln, wie durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt, werden Moleküle des praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittels in Kontakt mit der Oberfläche der Pigmentpartikel gebracht, so daß die Kontaktfläche des Lösungsmittels pro Einheit Gewicht größer als die

Kontaktfläche von herkömmlichen Emulsionspartikeln ist, und selbst eine geringe Menge des Lösungsmittels weist eine ausgezeichnete Wirkung auf die Einstellung der Pigmentpartikel durch Kristallumwandlung oder Kristallzüchtung auf.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf Beispiele ausführlicher erläutert werden, bei denen „Teil“ für „Gewichtsanteil“ und „Prozent“ für „Gewichtsprozent“ steht.

Beispiel 1

90 Teile Wasser und 10 Teile Xylol wurden in einen Nanomizer (geliefert von Nanomizer, Inc.) bei einem Druck von 1.300 kg/cm^2 eingeleitet und dieser Vorgang des Einleitens der angezielten Mischung (Dispersion) noch zweimal wiederholt, was eine wässrige Dispersion ergab. 50 Teile der wässrigen Dispersion wurden einer Aufschlämmung, hergestellt durch Dispergieren von 100 Teilen, als einem Trockenprodukt, von CI-Pigment Gelb 12, wie mittels eines herkömmlichen Verfahrens synthetisiert, in 200 Teilen Wasser hergestellt und das Gemisch bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt. Dann wurde das Gemisch auf bis zu 80°C erhitzt und 30 Minuten lang gerührt. Das resultierende Gemisch wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, was 99 Teile, als ein Trockenprodukt, eines Partikel-eingestellten Pigments in Form einer Paste ergab.

Das obige Partikel-eingestellte Pigment wurde durch ein Elektronenmikroskop untersucht, um zu zeigen, daß die Partikel eine gleichmäßige Partikelform aufwiesen. Ein in Vergleichsbeispiel 1 hergestelltes Pigment, das nachfolgend beschrieben wird, wies dagegen ungleichmäßige Partikelformen auf. Eine Offsetfarbe, enthaltend das obige Partikel-eingestellte Pigment, zeigte einen ausgezeichneten Glanz im Vergleich zu einer Offsetfarbe, enthaltend das in Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Pigment. Darüber hinaus zeigte eine Emulsion der Offsetfarbe in diesem Beispiel eine Grenzflächenspannung von 70 Dyn/cm , wohingegen eine Emulsion der Offsetfarbe aus Vergleichsbeispiel 1 eine

Grenzflächenspannung von 59 Dyn/cm aufwies. Daraus ist erkennbar, daß das Partikel-eingestellte Pigment in diesem Beispiel eine ausgezeichnete Eignung für die Emulgierung aufwies.

Vergleichsbeispiel 1

89 Teile Wasser, 10 Teile Xylol und 1 Teil eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels (Nonal 310, geliefert von Kao Corp.) wurden mit einem Hochgeschwindigkeitsmischer zum Erhalt einer Emulsion gemischt. Ein Vergleichspigment wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 erhalten, außer, daß die 50 Teile der wässrigen Dispersion durch 50 Teile der obigen Emulsion ersetzt wurden.

Beispiel 2

0,05 Teile eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels (Nonal 310, geliefert von Kao Corp.) wurden einem Gemisch, enthaltend 89,95 Teile Wasser und 10 Teile Xylol, zugegeben und diese Komponenten mit einem Hochgeschwindigkeitsmischer gemischt. Das resultierende Gemisch zeigte teilweise Emulgierung, wobei Wasser und Xylol aber in nahezu separatem Zustand blieben. Das Gemisch wurde in einen Nanomizer (geliefert von Nanomizer Inc.) bei einem Druck von 300 kg/cm² eingeleitet und dieser Vorgang des Einleitens des angestrebten Gemischs (Dispersion) noch zweimal wiederholt, was eine wässrige Dispersion ergab. Daraufhin wurde die Verfahrensweise aus Beispiel 1 wiederholt, was 99 Teile, als ein Trockenprodukt, eines Partikel-eingestellten Pigments in Form einer Paste ergab.

Das obige Partikel-eingestellte Pigment wurde durch ein Elektronenmikroskop untersucht, um zu zeigen, daß die Partikel eine gleichmäßige Partikelform aufwiesen. Eine Offsetfarbe, enthaltend das obige Partikel-eingestellte Pigment, zeigte einen ausgezeichneten Glanz im Vergleich zu einer Offsetfarbe, enthaltend das in Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Pigment. Darüber hinaus zeigte eine Emulsion der Offsetfarbe in diesem Beispiel eine Grenzflächenspannung von 67 Dyn/cm. Daraus ist erkennbar, daß das Partikel-eingestellte Pigment in diesem Beispiel eine ausgezeichnete Eignung für die Emulgierung aufwies.

Beispiel 3

Eine Trockenreibermühle mit einem Volumen von 1 Liter wurde mit 2 kg Stahlkügelchen mit einem Durchmesser von 8 mm beschickt und dann 150 Teile eines Rohkupferphthalocyanins (CI-Pigment Blau 15:3) in die Reibmühle eingespeist und bei einer Innentemperatur von 60°C über 2 Stunden hinweg trockengemahlen. Dann wurde ein Pigmentpulver entnommen.

Getrennt davon wurden 500 Teile Wasser und 50 Teile Tetrachlorethylen in einen Gaulin-Homogenisator (geliefert von Gaulin Corporation) bei einem Druck von 500 kg/cm² eingeleitet und dieser Vorgang des Einleitens des angestrebten Gemischs (Dispersion) noch zweimal wiederholt, was eine wässrige Dispersion ergab. Dann wurden die wässrige Dispersion und 100 Teile des obigen Pigmentpulvers vermischt und das Gemisch bei 90°C über 30 Minuten hinweg gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, was 98 Teile eines Partikel-eingestellten Pigments ergab.

Eine Emulsion einer Offsetfarbe, enthaltend das obige Partikel-eingestellte Pigment, zeigte eine Grenzflächenspannung von 71 Dyn/cm, wohingegen das Gegenstück in Vergleichsbeispiel 3, wie nachfolgend beschrieben, eine Grenzflächenspannung von 53 Dyn/cm zeigte. Daraus ist erkennbar, daß das Partikel-eingestellte Pigment in diesem Beispiel eine ausgezeichnete Eignung für die Emulgierung zeigte.

Vergleichsbeispiel 3

498 Teile Wasser, 50 Teile Tetrachlorethylen und 2 Teile eines anionischen grenzflächenaktiven Mittels (Demol N, geliefert von Kao Corp.) wurden mit einem Hochgeschwindigkeitsmixer gemischt, was eine Emulsion ergab. Daraufhin wurden 97 Teile eines Vergleichspigments in derselben Weise wie in Beispiel 3 erhalten, außer, daß die wässrige Dispersion durch die obige Emulsion ersetzt wurde.

Beispiel 4

97 Teile eines Partikel-eingestellten Pigments wurden in derselben Weise wie in Beispiel 3 erhalten, außer, daß das Tetrachlorethylen durch n-Dibutylether ersetzt wurde. Eine Emulsion einer Offsetfarbe, enthaltend das obige Partikel-eingestellte Pigment, zeigte eine Grenzflächenspannung von 68 Dyn/cm. Daraus ist erkennbar, daß das Partikel-eingestellte Pigment in diesem Beispiel eine ausgezeichnete Eignung für die Emulgierung zeigte.

Beispiel 5

60 Teile Wasser und 40 Teile Nonylalkohol wurden in einen Nanomizer (geliefert von Nanomizer Inc.) bei einem Druck von 1.000 kg/cm^2 eingeleitet und dieser Vorgang des Einleitens des angezielten Gemischs (Dispersion) wurde noch zweimal wiederholt, was eine wässrige Dispersion ergab. Eine wässrige Aufschlämmung wurde durch Dispergieren von 100 Teilen, als einem Trockenprodukt, von CI-Pigment Blau 15:3 hergestellt, wie durch Formen eines Rohkupferphthalocyanins zu einem Pigment mit einem Knetter und Abtrennen der Knethilfe, in 1.000 Teilen Wasser erhalten. 10 Teile der obigen wässrigen Dispersion wurden der derart hergestellten wässrigen Aufschlämmung zugegeben und das Gemisch 30 Minuten lang gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, was 98 Teile eines Partikel-eingestellten Pigments ergab.

Das Partikel-eingestellte Pigment wies eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit auf. Das heißt, es ergab eine Offsetfarbe mit der größten Grobkorngröße, wie mit einem Mahlgradmesser gemessen, von weniger als $5 \mu\text{m}$, indem es zweimal mit einer Dreiwalzenmühle dispergiert wurde, wohingegen ein Pigment, dessen Partikel nicht eingestellt waren, eine viermalige Dispersionsbehandlung wie oben benötigte.

Beispiel 6

70 Teile Wasser und 30 Teile n-Butylacetat wurden in einen Nanomizer (geliefert von Nanomizer Inc.) bei einem Druck von 1.000 kg/cm^2 eingeleitet und dieser Vorgang

des Einleitens des angezielten Gemischs (Dispersion) wurde noch zweimal wiederholt, was eine wässrige Dispersion ergab. Eine wässrige Aufschlämmung wurde durch Dispergieren von 100 Teilen, als einem Trockenprodukt, von CI-Pigment Rot 57:1, wie mittels einer herkömmlichen Methode erhalten, in 2.000 Teilen Wasser hergestellt. 10 Teile der obigen wässrigen Dispersion wurden der derart hergestellten wässrigen Aufschlämmung zugegeben und das Gemisch 30 Minuten lang bei 80°C gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, was 97 Teile eines Partikel-eingestellten Pigments ergab.

Eine Tiefdruckfarbe, enthaltend das obige Partikel-eingestellte Pigment, zeigte eine Viskosität von 630 cps, wohingegen eine Tiefdruckfarbe, enthaltend ein Pigment, dessen Partikel nicht eingestellt waren, eine Viskosität von 3.200 cps ergab. Daraus ist erkennbar, daß das obige Partikel-eingestellte Pigment eine ausgezeichnete Fließfähigkeit aufwies.

Die in den obigen Beispielen beschriebenen Offsetfarben und Tiefdruckfarben wurden wie folgt hergestellt:

Herstellungsbeispiel (Offsetfarbe)

16 Teile eines Pigments und 54 Teile eines Kolophoniumharz-modifizierten Phenolharzes wurden gemischt und das Gemisch mit einer Dreiwalzenmühle zum Erhalt einer Basisfarbe dispergiert. 20 Teile eines Kolophoniumharz-modifizierten Phenolharzlacks und 10 Teile eines Lösungsmittels für eine Offsetfarbe wurden mit der Basisfarbe vermischt, um eine Offsetfarbe zu erhalten.

Herstellungsbeispiel (Tiefdruckfarbe)

10 Teile eines Pigments, 70 Teile eines Lackgemischs aus Polyamid und Nitrocellulose und 20 Teile Ethylacetat wurden in eine 225-ml-Glasflasche zusammen mit 300 g Stahlkügelchen von 3 mm Durchmesser eingebracht und mit einem Farbanmischgerät über 1 Stunden hinweg zum Erhalt einer Tiefdruckfarbe dispergiert.

19-11-99

Wie oben beschrieben, verwendet das Verfahren zur Einstellung von Pigmentpartikeln, wie durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt, ein praktisch wasserunlösliches Lösungsmittel als ein einstellendes Agens für ein Pigment in einem wässrigen System und erzielt eine ausgezeichnete Wirkung bei der Einstellung der Pigmentpartikel durch Kristallumwandlung oder Kristallzüchtung des Pigments. Außerdem enthält das Partikel-eingestellte Pigment der vorliegenden Erfindung entweder kein grenzflächenaktives Mittel oder ein grenzflächenaktives Mittel lediglich in solch geringer Menge, daß das praktisch wasserunlösliche Lösungsmittel nicht emulgiert wird. Das Partikel-eingestellte Pigment wird dabei nicht durch das grenzflächenaktive Mittel beeinträchtigt und kann in einer Farbmittel-Zusammensetzung ohne Einschränkung des Anwendungsbereichs verwendet werden.

19.11.99

EP 95 303 778.5

Az. 02945-99

TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Pigmentpartikeln, welches umfaßt:
 - (a) Unterdrucksetzen von Wasser und eines praktisch wasserunlöslichen Lösungsmittels;
 - (b) Einbringen des unter Druck gesetzten Wassers und des unter Druck gesetzten Lösungsmittels in ein Fließsystem mit einem Durchmesser-reduzierten Fließweg und/oder einem gekrümmten Fließweg, wobei der Durchmesser-reduzierte Fließweg das Wasser und das Lösungsmittel beschleunigt, der gekrümmte Fließweg eine Scherkraft bewirkt und den Zusammenstoß des beschleunigten Wassers mit dem beschleunigten Lösungsmittel oder den Zusammenstoß des beschleunigten Wassers und des beschleunigten Lösungsmittels mit einer Wand den gekrümmten Fließweg ausmacht;
 - (c) dabei Erhalten einer wässrigen gleichmäßigen Dispersion aus dem Wasser und dem Lösungsmittel; und
 - (d) Zusammenbringen der Dispersion mit einem Pigment, um das Kristallwachstum oder den Kristallumwandlung des Pigments zu bewirken.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, halogener Kohlenwasserstoff, Keton, Ester oder Kohlenstoffdisulfid ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel eine Flüssigkeit ist, die bei Raumtemperatur in Wasser unlöslich oder in Wasser kaum löslich ist und zur Erreichung des Kristallwachstums oder Kristallübergangs in der Lage ist und aus dem Pigment unter Wärme entfernt werden kann.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das Wasser und das Lösungsmittel zum Erhalt eines Vorgemischs gemischt werden, bevor sie unter Druck gesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Fließsystem mindestens zwei Fließwege, in die das Wasser und das Lösungsmittel oder zwei Anteile eines Gemischs von diesen separat eingebracht werden, einen Durchmesser-reduzierten Fließweg, worin das Wasser und das Lösungsmittel miteinander zusammenstoßen, und einen Fließweg aufweist, durch den das unter Druck gesetzte Gemisch nach dem Zusammenstoß rückgewonnen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Fließsystem einen Fließweg, in den das Gemisch aus unter Druck gesetztem Wasser und unter Druck gesetztem Lösungsmittel eingebracht wird, und mindestens einen Durchmesser-reduzierten Fließweg aufweist, durch den das unter Druck gesetzte Gemisch geleitet und rückgewonnen wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Wasser und 1 bis 80 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge von Wasser und Lösungsmittel, des Lösungsmittels eingebracht werden.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wässrige Dispersion 0,5 bis 300 Gewichtsanteile des Lösungsmittels pro 100 Gewichtsanteilen des Pigments enthält.

19.11.99

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Wasser und das Lösungsmittel bei einem Druck von mindestens 200 kg/cm^2 unter Druck gesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wässrige Dispersion und das Pigment bei einer Temperatur von zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt von Wasser oder von zwischen Raumtemperatur und dem azeotropen Punkt des Wassers und des Lösungsmittels miteinander in Kontakt gebracht werden.
11. Pigment, das mittels eines Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche herstellbar ist.
12. Farbmittel-Zusammensetzung, enthaltend ein Pigment nach Anspruch 11 und einen Träger.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der Träger ein Träger für eine Offsetfarbe ist.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der Träger ein Träger für eine Tiefdruckfarbe ist.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der Träger ein Träger für eine Beschichtungszusammensetzung ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der Träger ein Träger für einen Kunststoff ist.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der Träger ein Träger für eine Farbe auf Wasserbasis ist.

19.11.99

0685 533

1/2

02945-99

FIG. 1

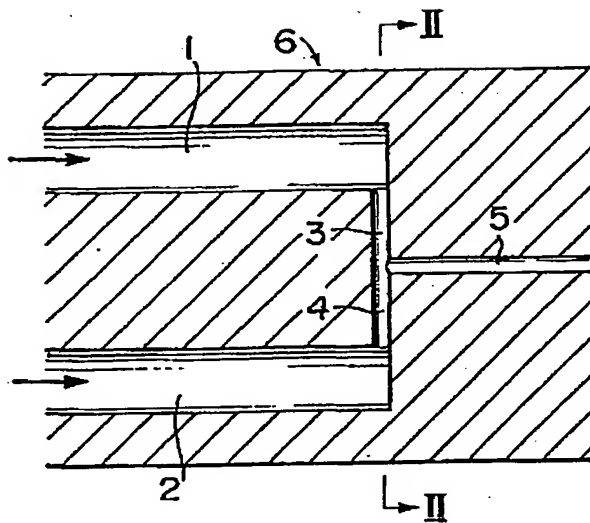


FIG. 2

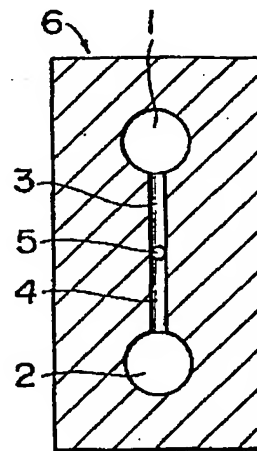


FIG. 3

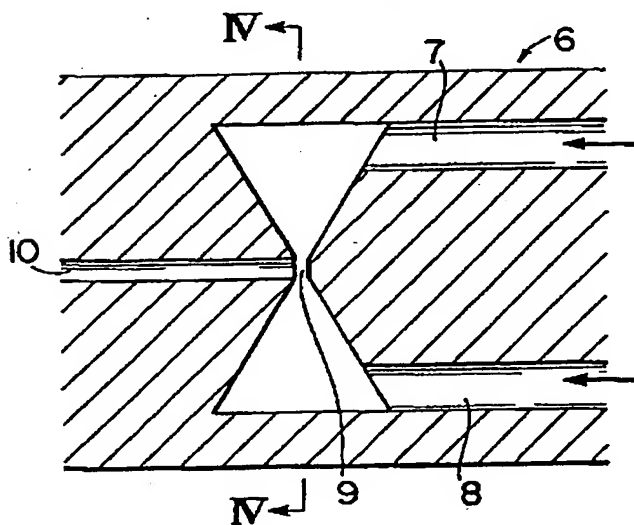
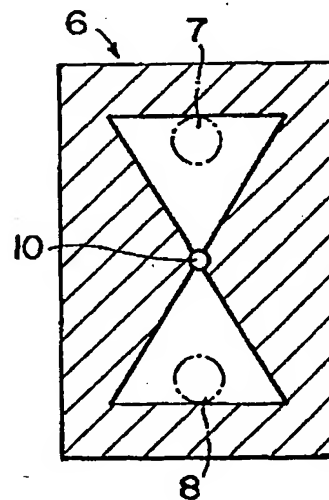


FIG. 4



19.11.99

2/2

FIG. 5

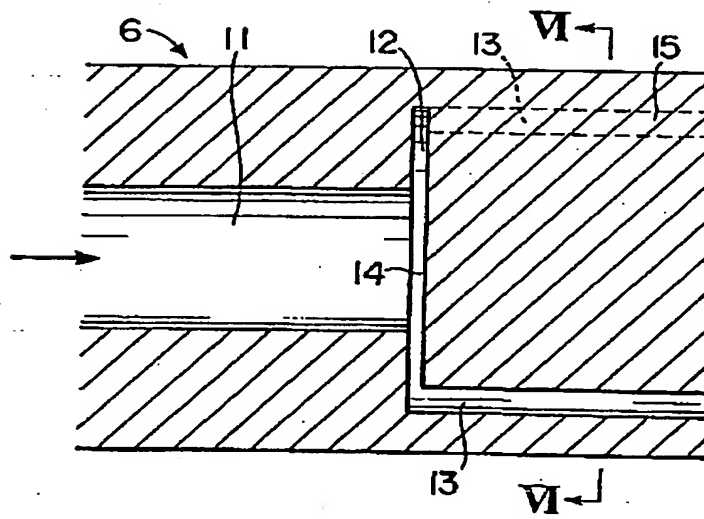
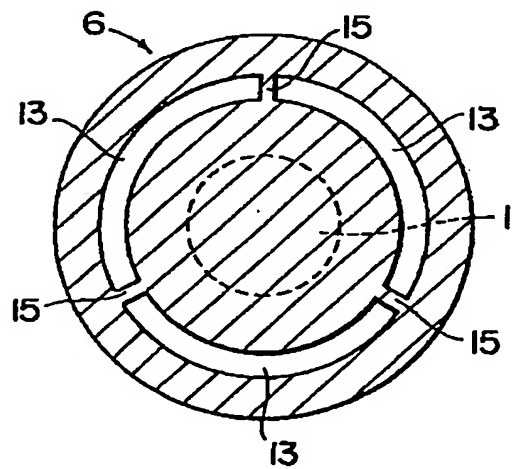


FIG. 6



THIS PAGE BLANK (USPTO)